

## Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-500124

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)1月5日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 F 12/08	M J T	7211-4 J	
8/00	M J D	7308-4 J	
22/06	M L T	7242-4 J	
C 0 8 L 25/00	L E J	9166-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-502749	(71) 出願人	シンベント アクチーセルスカフ
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)7月15日		ノルウェー国 エヌ-7034 トロンドヘイム (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)1月14日	(72) 発明者	ベルグ, アルビッド
(86) 国際出願番号	P C T / N O 9 2 / 0 0 1 2 3		ノルウェー国 エヌ-7030 トロンドヘイム, エルリング スケヤルグソンズ グト, 14
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 0 2 1 1 2	(72) 発明者	ニルセン, トム-ニルス
(87) 国際公開日	平成5年(1993)2月4日		ノルウェー国 エヌ-7053 ランヘイム, フヨルドグロットブ, 15
(31) 優先権主張番号	9 1 1 5 3 7 2, 6	(74) 代理人	弁理士 横村 皓 (外3名)
(32) 優先日	1991年7月16日		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), AU, BR, CA, FI, JP, NO, US		

最終頁に続く

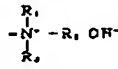
(54) 【発明の名称】 分散液の製造法及びポリマー粒子の製造法

(57) 【要約】

分散された態様に凝縮したポリビニル種粒子をイオン化用液体を用いて膨潤させる分散液の製造法にして、該種粒子は、該種粒子をイオン化用液体により膨潤させて液滴の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、膨潤後に得られる液滴は該種粒子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、前記分散液の製造法。該イオン化用液体は重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであってもよいし、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであってもよい。該モノマーの重合は膨潤中又は膨潤後に液滴中で行われてポリマー粒子を形成する。

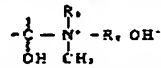
# 新 規 の 記 載

1. 分散された僅かに反応したポリビニル塩粒子をイオン化用液体を用いて脱膜させる分散液の製造法にして、該塩粒子は、該塩粒子をポリイオン化用液体により脱膜させて液相の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、該塩液に得られる塩液14液塩粒子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、取込分散液の製造法。
2. 前記の、脱膜法に得られる塩液が塩粒子の容積の少なくとも10倍の容積を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 前記ポリビニル塩粒子が、一官能性ビニルモノマーと架橋用の多官能性ビニルモノマーとを、該多官能性ビニルモノマーをモノマーの総重量基準で0.01〜3重量%の量で添加して共重合させることによって製造される、請求の範囲第1〜2項のいずれか1項に記載の方法。
4. 前記ポリビニル塩粒子がスチレン又はスチレン誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。
5. 前記塩粒子中のイオン化可能な基がスルホン基(−SO<sub>3</sub><sup>−</sup>H<sup>+</sup>)又はスルホン酸の塩である、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。
6. 前記スルホン基が、塩粒子を製造するためにスルホン基を芳香族基に共重合して含有する一官能性芳香族ビニルモノマーを用いることによって塩粒子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。
7. 前記スルホン基が芳香族基のスルホン化による塩粒子の生成性によって該塩粒子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。
8. 前記塩粒子中のイオン化可能な基が式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はアルキル基である。)  
のものから選択される、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ H-N^+-R_2 \\ | \\ R_3 \end{array}$$
 のアミンとの反応、続いて、両方ならば、沃化メチルとの反応、続いて基



をもたず沃化アルカリとの反応で



- (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキル基である。)  
に転化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。
18. 前記塩粒子を、該塩粒子を脱膜させるイオン化用液体に分散させる、請求の範囲第1〜17項のいずれか1項に記載の方法。
  19. 前記塩粒子を脱膜させるイオン化用液体が水である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。
  20. 前記イオン化用、脱膜性液体が強いチオオン基塩基を有する非プロトン系液体である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。
  21. 前記脱膜性液体がDMFである、請求の範囲第20項に記載の方法。
  22. 前記塩粒子を非脱膜性液体に分散させ、得られた分散液に脱膜性液体を仕込んで非脱膜性液体に分散されたイオン化可能な塩液の塩粒子より成る液相を形成させる、請求の範囲第1〜17項のいずれか1項に記載の方法。
  23. 前記塩粒子を脱膜させて液相を形成するイオン化用液体が重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであるか、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであり、そして該モノマーの重合を脱膜中又は脱膜後に該液相中で行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の方法。
  24. 前記重合を重合の触媒として作用する塩粒子上のイオン化可能な基により行う、請求の範囲第23項に記載の方法。

## 特 許 第 7-500124 (2)

9. 前記塩粒子が、第一液相でクロロメチルステレンと多官能性ビニルモノマーから塩粒子を製造し、得られたポリマー中のクロロメチル基を第二液相で式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は請求の範囲第8項に与えられた意味を有する。)の化合物と反応させ、続いて沃化アルカリと反応させることによって製造される、請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 前記塩粒子が、イオン化可能な基がカルギン基である塩粒子を有するべくアクリル酸又はその誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜9項のいずれか1項に記載の方法。

11. 前記塩粒子がアクリル酸又はその誘導体と多官能性ビニルモノマーとを有する液相中で重合させることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 前記塩粒子が、アクリル酸エステルと多官能性ビニルモノマーとを重合し、続いて該エステル基を加水分解してカルギン基を有するものによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

13. 前記塩粒子が、無水アクリル酸と多官能性ビニルモノマーとを非プロトン系液相中で重合し、続いて該無水基を加水分解してカルギン基を有するものによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

14. 前記塩粒子が、無水マレイン酸及び/又は無水フマル酸を一官能性ビニルモノマー及び多官能性ビニルモノマーと非プロトン系液相中で重合し、続いて該無水基を加水分解してカルギン基を有するものによって製造される、請求の範囲第1〜9項のいずれか1項に記載の方法。

15. エポキシ基を有する塩粒子を製造し、該エポキシ基を用いてイオン化可能な基に転化させる、請求の範囲第1〜9項のいずれか1項に記載の方法。

16. 前記塩粒子のエポキシ基を重塩基性イオンとの反応によりスルホン基に転化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。

17. 前記エポキシ基を該エポキシ基と式

25. 前記塩粒子上のイオン化可能な基が炭酸基として作用するものである、請求の範囲第23項及び第24項のいずれか1項に記載の方法。

26. 前記重合が段階的重合である、請求の範囲第22項及び第23項のいずれか1項に記載の方法。

27. 前記モノマーがレソリノールとカルムアルデヒドである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

28. 前記モノマーがフルフリルアルコールである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

29. 導入された前記モノマーがエポキシ化合物を含有するものである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

30. イオン化可能な基を有する塩粒子の非イオン化用液体中分散液を該イオン化可能な基を通して該塩粒子をモノマー含有イオン化用液体と接触させて該塩粒子を脱膜させ、そして重合を行う、請求の範囲第22項に記載の方法。

31. 前記重合を重合の触媒として作用する塩粒子上のイオン化可能な基により行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第30項に記載の方法。

32. 前記塩粒子上のイオン化可能な基が炭酸基として作用するものである、請求の範囲第30項及び第31項のいずれか1項に記載の方法。

33. 前記の得られたポリマー粒子を液相中に付して液相粒子を形成する、請求の範囲第32〜33項のいずれか1項に記載の方法。

34. 前記塩粒子が請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の単分散液液及び請求の範囲第23〜33項のいずれか1項に記載の単分散ポリマー粒子を有するべく単分散性である、請求の範囲第1〜33項のいずれか1項に記載の方法。

35. 請求の範囲第1〜22項及び第34項のいずれか1項に記載の方法により製造された液相の分散液。

36. 請求の範囲第23〜34項のいずれか1項に記載の方法により製造されたポリマー粒子。

## 明 細 書

## 分散法の製造法及びポリマー粒子の製造法

本発明は分散の分散法にして、既に重合場としての媒体をイオン化して媒体に形成することのできる粒状粒子を用いて、例えば反応媒体重合によるポリマー粒子の製造に使用することのできるそのような分散分散法の製造法、及びそのようにして得られる分散法に関する。

ポリマー粒子、特にフェノール系ポリマーのようなポリマーに基づく段階重合粒子は従来の反応媒体を水に溶解し、得られた溶液を次いで水不溶性の有機液体に分散させる途中水溶性に状態を順次変えて製造されてきた。その際に重合は、例えば加熱によって及び/又は触媒の導入によって開始される。重合後、粒子は分離され、そして乾燥によって水に再分散される。

途中水型エマルジョンに基づく方法には幾つかの欠点がある。重合と最終粒子の分離の両方を容易に重合を促進させることを行うことが難しいのである。もう一つの問題は、重合の開始が速すぎないようにすることである。即ち、重合は途中水型エマルジョンが形成される前に開始されるべきでない。重合を促進する場合、触媒を分散の両端を通過して水相に導入することが必要であるだろう。このような方法は、触媒を速くかつ容易に分散させることができる場合には適当でなく、特に分散が速く、即ち粒子が全て同じ寸法のものである場合の系の質にはよく適合していない。

本発明は、まず分散の分散法を創製し、次いで、ポリマー粒子が所望とされる場合は、それら分散中でモノマーの重合を行うことによって上記の欠点を回避しようとするものである。

しかし、本発明の1つの面によれば、分散された僅かに凝縮したポリビニル重合体をイオン化媒体により分散させる分散法の製造法にして、それら粒状粒子がそれらをイオン化媒体により分散させて分散の分散法を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、分散法に得られる分散の形が粒状粒子の数の少なくとも倍、特に少なくとも10倍の倍率を有する、細分散法の製造法が提供

(London)、1975年)。この方法はモノマーの溶解であるが、広域安定剤 (stabilizer) の存在に起因して安定なポリマー粒子として試する生成ポリマーの溶解ではない有機媒体中でモノマーを重合させることを含む。この方法は多数のモノマーの重合又は共重合に際することである。また場合に開示したポリマーの製造も可能にする。

ほとんどの場合のモノマーは一官能性のビニルモノマーであり、従って重合体の末端は少量の多官能性のビニルモノマーを用いることによって達成される。本発明で達成することのできる分散法、例えば多官能性ビニルモノマーの量は、好適には、ビニルモノマーの総重量基準で0.01-1%の範囲である。

“一官能性のビニルモノマー”及び“多官能性のビニルモノマー”の用語は不明瞭ではそれぞれ

a) 1個の重合可能な二重結合、及び

b) 2個又は3個以上の重合可能な二重結合

を含有するモノマーを記述するべく用いられている。

特に有用な分散法は、所定の寸法を有する単分散性粒子の製造を可能にするワグネルスタッド (Waggoner) の活性分散法 (米国特許A-3,458,378号) である。

粒状粒子のイオン化媒体中における高度の分散に寄与する共有結合したイオン化可能な基は分散媒体で粒状粒子に導入することである。イオン化可能な基はまた他の媒体に用いられるモノマー中に存在していてもよく、また、必要ならば、これらの基は媒体中に一時的に導入されていてもよい。適当な基はスルホン酸基、ホスホン酸基又はカルボン酸基のような酸基、アミン又は四級アンモニウムヒドロキシドのような塩基の基並びにこれらの酸及び塩基の塩がある。

粒状粒子は、例えば、ジビニルベンゼンにより架橋されたスチレンから製造することである。もう一つの例はジビニルベンゼンにより架橋されたアクリル酸エステルからプロトン受容剤中へ転送された粒子であって、この場合の粒状粒子をそれらの製造法にアクリルで処理してそのエステル基を加水分解し、酸基に転換させる。

粒状粒子を製造する更にもう一つの方法はアクリル酸-酢酸の加水分解又は加水

## 特許平7-500124 (3)

法される。

本発明のもう一つの面によれば、共有結合したイオン化可能な基を含有する、分散された僅かに凝縮したポリビニル重合体を重合可能なモノマーであるか又はそのようなモノマーを含有し、既にそのようなモノマーが分散されるイオン化媒体により分散させて分散の分散法を形成し、そして分散中又は最終的にモノマーの重合を促進して得られるポリマー粒子を形成する。ポリマー粒子の製造法が提供される。

イオン化可能な基はイオンを形成する (即ち、イオン化する) ことのできる基である。即ち、それらは基はイオンの状態で存在することのできるものである。そのような基の基の例は酸及び塩基の基並びにそれらの塩である。これらについては以下において更に説明する。酸基性媒体中と称されるイオン化媒体とは上記のイオン化可能な基をイオン化することのできるもので、イオン化可能な基が共有結合されている粒状粒子はそのイオン化媒体により分散せしめられる。

これらの方面において、元々の粒状粒子は、典型的には、最終ポリマー粒子の小さい部分、例えば20重量%未満、好ましくは10重量%未満を形成するに過ぎない。

適当な粒状粒子はイオン化媒体中で高度の分散を有する化学的基を有する僅かに凝縮したポリビニルモノマーより成る。

酸又は塩基の基を含有する粒状粒子は極めて酸性であることに加えて、酸塩基重合及び塩基性重合において触媒中心としても作用する。

本発明の方法は単分散性粒子の製造に特に適している。

本発明の方法で使用するための粒状粒子は、例えばビニルモノマーを水相媒体中でイオン重合、酸塩基重合又は二重結合重合等の公知の方法を用いてラジカル重合することによって製造することである。

粒状粒子はまた有機媒体中での分散重合によっても形成することである。分散重合はK. E. J. バレット (K. E. J. Barrett) によって詳細に説明されている [“有機媒体中での分散重合 (Dispersion Polymerization in Organic Media)”, J. ワイリー・アンド・サンズ社 (J. Wiley & Sons), ロンドン]

レイン酸及び/又は酢酸ワグネルのような混合媒体のワグネル系分散法中のスチレン及び少量のジビニルベンゼンとの共重合を含むもので、最終に生成物を加水分解する。

本発明の1つの側面において、重合は粒状粒子を重合されるべき媒体のモノマーが加えられている、又は既に加えられているイオン化媒体により分散させた後に行われる。

適当なモノマーの例はフルアルアルコール、フルアラール、フルアルアルアルコール、フルアルアルデヒド、フェノールフルアラール、フェノールフルアルアルコール、レゾルノールフルアルアルデヒド、クレゾールフルアルアルデヒド、フェノールフルアルアルデヒド、酢酸フルアルアルデヒド、ノラニールフルアルアルデヒド、エポキシ化合物、エポキシアミン化合物及びジオキシアミン化合物とポリヒドロキシ化合物の系がある。

段階重合 (step-growth polymerization) の当量であれば誰でも適当なモノマー及びモノマー混合物を選択することができる。有用な協同はパーガモン・プレス社 (Pergamon Press) が1988年に発行した総合ポリマー科学 (Comprehensive Polymer Science)、ポリマーの合成、特性、反応及び応用 (The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications)、第5巻に与えられている。

凝縮した粒子の内部で行われる重合は、好適には、加熱及び/又は触媒で引き起こすことである。好ましい1つの側面において、重合は粒状粒子を形成しているポリマーに内蔵結合された酸又は塩基の基で触媒される。

そのような酸塩基重合の1つの例として、第一工程で少量のジビニルベンゼンにより架橋されたポリスチレンの粒状粒子を製造するものがある。粒状粒子は次に酸媒体中でスルホン化され、これにより通常芳香族型当たり約1%のスルホン基が与えられる。

スルホン化された粒状粒子は所定のイオン化媒体中でスルホン基と塩基とで決まる程度まで分散する。

## 特 異 平 7-500124 (4)

例えば、0.1%のゾビニル含量を有するスルホン化ポリスチレン粒子は水中において容積で20%以上膨潤することから、膨潤した粒子は溶液の水相中でほとんどが大きな「水」滴となっており、光学顕微鏡ではほぼコントラストを有する領域にだけ観察されるのを以て「水滴」である。

イオン化用途は通常のホトン溶剤質であるけれども、イオン化可能な基を有する塩化物の高度の純度はフタリスルホキシド、ヘキサメチル硫黄、DMF、N-ブチルピペリジン、F系の高活性ホトン溶剤の中でも達成することである。

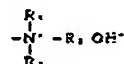
例えば、レゾルシンールとホルムアルデヒドの水溶液をスルホンの塩化物と混合するならば、溶液中に遊離されるレゾルシンールとホルムアルデヒドとの反応はほとんど無視できる程度で起る。反して、モノマーは粒子内に逐次反応し無定形な、そこで重合反応が起るものである。

4. 1%のジニルベンゼンで製膜されたすけし、5  $\mu$ mの低分散ポリスチレン被子上にスルホン置基を導入すると、寸法が18  $\mu$ mほどのレジストリノール-ホルムアルデヒドの低分散球形粒子の製造を可能とする膜がもたらされる。

上記と同様の相違を持つが、寸法が100nmの単分散粒子を用いては異なること  
によって、寸法が50nmの単分散レゾルソノール-ホルムアルデヒド粒子  
を製造することが可能である。

陸地区重合の例に代表されるムアルデヒドポリマーの、及びフルフリルシア  
ムフルポリマーの単分散性の要がある。

触媒を用いる上記の反応は三級アミン又は四級アンモニウムヒドロキシド等の塩基の基を有する糖分子を反応する基基触媒重合においても同様地使用することができる。は



(其中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は下ルキルである。)

の四核アンモニウム基を有する糖分子は、例えばまず図4に記述したポリークロ  
ロイタールチレンの分子を製造し、次いでこれら分子を式

とをきく。次いで、少なくとも1個が縮環子を生起させる能力を有する1個又は2個以上の縮環子と環開環試料を介しての又は至極高濃度水相中の縮環子への接触により縮環子に導入される。空位反応を促進する1個の空変とならざる活性種を生成し、その縮環子に空変再びは重合中に放散する活性種に加えることのできる。生起する空位反応は環開環子上の化学基の触媒作用に依存してもよいも好適しくはない。可能な方法の例はイソシアネートとポリとドランシ化合物との反応及びギンゲン化合物とアミンとの反応である。

以下に与えらるる例において、は炭素の中性原子が使用されている。引合として竹わら、炭素及び重合は各原子において同一であるから、これは重合反応として、炭分枝原子をもちらす。単分枝系は完全炭化まででセルロースを研究し、続いて炭素及び重合を行ふのを併せて要する。

しかし、準分散粒子に色々な応用に対して大きな一般的興味があつた。知られてゐる限りでは、文獻には、例へば核分裂粒子から制御されるべき反応の寸法を有する準分散粒子を導き出すいかなる方法も記載されてゐない。最終ボリマー粒子の寸法は中性粒子の寸法と類似及び使用されるモノマーの量を選擇することによって制御することが出来る。

本発明は、例えば反発的集合で集合することによって初めて多量のモノマーから単分酸ポリマー粒子を製造するのを可能にする初めての一般的方法を述べものである。そのような粒子は互有期の薬にもう一つの量を付す。

本発明の要にもう一つの面によれば、特にレブリンノール-ホルムアルデヒドの複合に存在する複合の構造に非常に関連していることが見いだされた。複合体レブリンノール-ホルムアルデヒドは下式の成分を、例えば不飽和脂肪酸中、1090度で行うことにより環状の複合酸塩基が得られるのである。これらの複合もまた本発明の要に依る面を構成する。

51

表-SO<sub>2</sub>・H<sup>+</sup> 含有する可法 3, 5 mm の細孔を

り、1重量%のソルベベンゼンにより溶解されたポリスチレンの75B、50Bの低分子量分をウグムスタッドの塩酸化装置で酸化した。

図4は重量が2.0gに等しい上記の試料3、5mm厚のPS/DVB粒子の断面

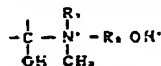


(或半、 $R_1, \dots, R_r$  及び  $R_s$  は上座と同じである。)

の三級アミンと、最後にアルカリと反応させることによって得ることができる。このような特徴性には、例えばフェノール系化合物の塩と酸塩基反応に類している。エポキシ基を含有する塩化物も反応することができ、その場合にはエポキシ基は開いて置換反応イオンとの反応でイオン化可能な基、例えばスルホン酸基に転化される。エポキシ基はまたそのエポキシ基と式



のアミンとの反応、同様にアミンとアセチルノチルとの反応、次いで



をもとらず、遊離化アルカリとの反応で



(式中、 $R_1$  及  $UR_1$  はアルキル基である。)

に販売させることもできる。

本発明の更に他の態様において、複方子の数値にモノマー性反応性の1種又は2種以上により選択される。ここで、モノマー性反応性には数値値として作用する。イオン化の程度としての能力を有するのがよい。

これはカルバン酸基を用いる乾性電池の電位エポキシ化合物による薬液である。この場合、重合はエポキシ基と環状エーテルとの反応によるものを含む。グリニエールからの粒子の反応はその確率を示すべく与えられるもので、この場合イオン化状態とセミアとは同じものである。

ト、1つの手車は第一工段における電機傳送子を非電機傳送機に分割させるこ

分収収を吸引濾過し、フィルター上でメタノール200 ml (メリットル)で洗淨した。この粗製の塩子をメタノールから再抽出し、濃縮液(95〜97% Me) 0.9 ml に2度において再洗淨しながら分取させた。この分取液を2度で2時間、いいで100%で2時間洗淨した。この分収液を乾燥した水に逆溶し込み、水で再抽出し、そして遠く分離した。これらの塩子を1:1で再分収させ、そして上澄液の1/3が約8分間で2度遠く分離し分離した。この最終分収液は四成分含有量 5.4% であり、厚さ 200  $\mu$ m の薄層上での再分収が可能なものである。

第一  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}^+$  を有する寸に 10 分子の種分子

0.1重量%のジニルベンゼンにより溶解されたポリスチレンのすばい0.5  
の分散粒子をワグネルスタッドの塩化ビニル法に従って製造した。

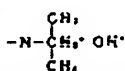
上型の製造法からの反応ビーズも5gを性所下で脱脂粉200gに分散させ、30分間に4時間加熱した。次いで、このビーズからリーチ処理し、水浴メタノール3:1(ウットル)と混合し、そして度直して比等させた。処理した物質をメタノールでのメタノールがほとんどでその中に存在するようであるまで完全に洗淨した。次いで、そのスルホン化された陰イオン交換床で脱脂した。その後の処理は前記で述べた方法と異なり、水に分散させると第一の遊離した単位が脱脂と一致し、第二の単位は水溶液中に存在する70分であった。

上記により得られた寸法1.5mmの乾素スホン化炭酸粒子をゼラチンスルホキシドに同様に分散させた。これらの粒子は厚径約7.0μmまで膨潤した。

例 3

495

JE



6-7 寸左 3, 5 寸 0.1 倍倍子

0. 1重量%のジブチルベンゼンにより処理されたポリクロロノナルスチレンの寸法3.5  $\mu\text{m}$ の単分散粒子をウゲルスタッフの活性化電極法に従って製造した。

2.0gの水は分散液として採取された上記の粒子5gをトリメチルアミン溶液(37%)200mlと混合し、室温で24時間静置した。次に、過剰のトリメチルアミンを真空中で蒸出し、その残りを0.5N NaOH溶液200mlで抽出した。最後に、それら粒子を沈降、再分散操作で水により使用したその水が中性になるまで繰り返し洗浄した。沈降の水やにおけるpHは12.0mであった。

例4

#### 低CO<sub>2</sub>のHを有する粒子、7.0mの乾燥粒子

対応する量の単分散ポリ(ブチルアクリレート-クロロビニルベンゼン)粒子(DVB=0.1重量%)5gを、KOHを1.0g含有する水/2-ブロパノール(4:1)溶液900mlに分散させ、攪拌下で80℃において24時間保持した。この溶液を室温まで冷却し、等量のメタノールで希釈し、沈降させた。その粒子をメタノールにより希釈液でメタノール相のpHが7となるまで繰り返し洗浄、沈降させた。最後に、それら粒子をアセトンとヘキサンで洗浄し、続いて真空中で乾燥させた。粒子の直径は2.7μmであった。粒子を水に再分散させると、それら粒子は懸濁して11.8μmの乾燥となった。

例5

#### レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、粒子の乾燥重量が1gに等しいスルホン化された単分散粒子の分散液1.5gを水1.8L、レゾルシノール2.5g及び3.7gホルムアルデヒド溶液0.80gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱して得た1.8μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子を得た。この反応混合物をジオキサンで希釈し、その粒子を一洗濾させた。それら粒子を水相が酸性を含まなくなるまで水への再分散と沈降を繰り返して洗浄した。最後に、粒子を乾燥させた。

例6

#### 単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、固形分含量が1gに等しいスルホン化された単分散粒子の分散液1.5gを水0.9L、レゾルシノール4.5g及び3.7gホルムアルデヒド

### 特許7-500124 (5)

ト溶液1.55gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱した。粒子を分離するために例5の操作と同じ操作を行った。得られた粒子の寸法はこの場合も1.8μmで、粒子の最大直径を反映していた。

例7

#### 単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例2から得た寸法1.0μmの乾燥粒子100mlを水180ml、レゾルシノール2.5g及びホルムアルデヒド溶液(37%)60gを含有する溶液に分散させた。得られた混合物を攪拌下、70℃において1.5時間保持した。反応温度まで加熱した後、それら粒子をその反応混合物から分離し、そしてメッシュ寸法3.7mmの篩上で水で洗浄した。それら粒子は水中で8.8μmの直径を有していたが、真空中では若干収縮して9.1μmとなった。

例8

#### 単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4個位置の基を有する寸法3.5μmの乾燥粒子0.05gを水50ml、レゾルシノール1.5g及び3.7gホルムアルデヒド溶液4.5gを含有する溶液に分散させた。この混合物を85℃で2時間加熱した。得た8.2μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子が生成された。

例9

#### 単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4個位置の基を有する寸法3.5μmの乾燥粒子0.05gをトルエン50gに溶解させた(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール0.4g及び3.7gホルムアルデヒド溶液0.8gを加えた。2.5℃で24時間保持すると、寸法6.4μmの粒子が生成された。

例10

#### 単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4個位置の基を有する寸法3.5μmの乾燥粒子0.1gをトルエン60gに溶解させた(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール1.0gと3.7gホルムアルデヒド溶液

#### 粒子の製造

立体定形H-190-332(ICI社)を1重量%含有するトルエンを25mlずつの4つの等量部分に分けた。これら各部分に(1)例2から得た乾燥粒子0.1g、(2)水0.1g、(3)エチレングリコール0.7g及び(4)MDI・2.4gを割合に分散させた。まず(1)と(2)を混合し、次いで(3)を加え、最後に(4)を加えた。

水とエチレングリコールを含有する分散液の調製、粒子は2.0μmまで膨張した。MDIを加えると、粒子はCO<sub>2</sub>の発生に起因して著しく膨張した。その粒子表面は破れ、最後に非常に高い表面を付与寸法2.5μmの粒子を生成させた。

例11

#### グリンドールからの単分散粒子の製造

例1から得たカスボン溶液を有する寸法2.7μmの乾燥粒子0.1gを攪拌下でグリンドール10mlに分散させた。グリンドールは数分以内に粒子を約9μmまで膨張させた。攪拌を2.5℃で20時間続けると、エポキシ基と粒子上のスルホン基との反応も含むグリンドールの触媒作用を引起こした。20時間後、混合したグリンドールの寸法6.4μmの粒子が得られた。

例12

#### 低粒子の製造

例5から得た寸法1.8μmの乾燥粒子5gの試料をアクリライト反応槽に入れ、オープン中、1000℃においてアルゴン雰囲気下で4時間熱分解した。BET法で測定して約600m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する寸法1.4.5μmの低分散粒子が得られた。これらの粒子は導電性を示した。

2.0gとの混合物を攪拌下に加えた。50℃で5時間後、寸法5.3μmの粒子が生成された。

例13

#### 単分散フルオロアルコール粒子の製造

例2から得たスルホン基を有する寸法1.0μmの乾燥粒子100mgを少量の水で溶かして過飽和溶液とした。このペーストをフルオロアルコール10mlに攪拌下で分散させ、そして温度を70℃に上げ、その温度で15分間保持することによって重合を誘起させた。アセトン中で数回洗浄、沈降を行うことによってその粒子を分離した。最終粒子の直径は2.4μmであった。

例14

#### 単分散低アルムアルデヒド粒子の製造

例2から得たスルホン基を有する寸法1.0μmの粒子100mgを水10gに分散させた。この分散液に原素-ホルムアルデヒドのアルム(Dyno)1-103)10gを加え、この混合物を攪拌下で50~55℃において2時間保持した。寸法5.0μmの単分散粒子を3.7μmの篩上で分離し、これを水で数回洗浄した。乾燥すると、粒子は4.5μmに収縮した。

例15

#### メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)からの粒子の製造

例1から得た寸法1.0μmの乾燥粒子0.1gをICI社から得た立体定形H-190-332・0.5gを含有するトルエン50gに分散させた。次いで、トルエン60mlとH-190-332・0.5gとの混合物に分散させた水0.7gを加えた。攪拌下でその水は粒子を混合に溶解させた。最後に、トルエン180mlとH-190-332・0.5gとの混合物に分散させたメチレンビス(フェニルイソシアネート)0.18gを加えた。それら粒子は水(イオン交換水)とMDI(モノマー)との反応に起因してCO<sub>2</sub>を発生させながら>100μmまで膨張し、その結果粒子を取り巻くポリマーのスキン層が破れ、表面積を増大した。それら粒子は最終、その最終寸法は約2.2μmであった。

例16

#### メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)とグリンドールからの粒



特表平7-500124

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公表番号】特表平7-500124

【公表日】平成7年(1995)1月5日

【年号号数】

【出願番号】特願平5-502749

【国際特許分類第6版】

CO8F 12/08 MJT

8/00 MJD

22/06 MLT

CO8L 25/00 LEJ

【F I】

CO8F 12/08 MJT

8/00 MJD

22/06 MLT

CO8L 25/00 LEJ

特 許 公 報

平成11年12月14日

特許庁長官 横山 隆

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法及び装置

2. 発明の要旨

本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

3. 発明の概要

本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

4. 発明の効果

本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

5. 発明の他の特徴

6. 発明の他の特徴

特 許 公 報

1. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

2. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

3. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

4. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

5. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

6. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

7. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

8. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

9. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

10. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

11. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

12. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

13. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

14. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

15. 本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。本発明は、半導体装置の製造方法及び装置に関する。

- 14 知事選出の選挙の記録は、1946年の選挙から1950年の選挙まで、  
「選挙の記録」6-2の巻の、1946年11月の選挙から1950年11月の選挙まで、  
15 選挙の記録は、1946年の選挙から1950年の選挙まで、



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**